



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108140882 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(21)申请号 201680040500.5

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22)申请日 2016.06.07

代理人 于辉

(30)优先权数据

62/172,467 2015.06.08 US

(51)Int.Cl.

H01M 10/056(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.01.09

H01M 10/05(2006.01)

H01M 10/054(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/036176 2016.06.07

H01M 10/0562(2006.01)

H01M 10/0565(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/200785 EN 2016.12.15

(71)申请人 离子材料公司

地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 M·A·齐莫尔曼

A·B·加夫里洛夫 T·刘

K·史密斯

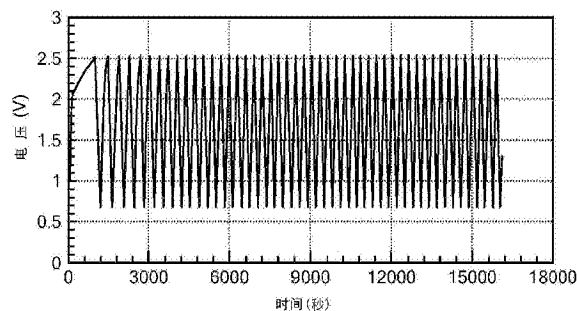
权利要求书3页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

具有铝阳极和固体聚合物电解质的电池

(57)摘要

本发明公开了一种电池,其具有多价的铝金属作为电化学活性的阳极材料,还包括固体离子导电聚合物材料。



1. 电池,其包含:
包含铝和固体离子导电聚合物材料的负极;
包含去极化剂的正极,所述去极化剂能够在还原时电化学反应以产生氢氧根离子;和
插入所述负极和正极之间以在电极间离子传导氢氧根离子的电解质。
2. 根据权利要求1所述的电池,其中所述电解质进一步包含所述固体离子导电聚合物材料。
3. 根据权利要求1所述的电池,其中阴极进一步包含所述固体离子导电聚合物材料。
4. 根据权利要求1所述的电池,其中所述去极化剂是金属氧化物。
5. 根据权利要求1所述的电池,其中所述去极化剂包含二氧化锰。
6. 根据权利要求2所述的电池,其中阳极进一步包含导电材料。
7. 根据权利要求2所述的电池,其中阴极进一步包含导电材料。
8. 根据权利要求1所述的电池,其中阳极进一步包含所述固体离子导电聚合物材料,其中所述铝被分散在所述固体离子导电聚合物材料之中。
9. 根据权利要求8所述的电池,其中所述去极化剂包含二氧化锰和所述固体离子导电聚合物材料。
10. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料包含:
结晶度大于30%;
玻璃态;
和至少一种阳离子扩散离子和阴离子扩散离子两者,其中至少一种扩散离子在所述玻璃态下是可移动的。
11. 根据权利要求10所述的电池,其中所述至少一种阴离子扩散离子包含氢氧根。
12. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料包含多种电荷迁移复合物。
13. 根据权利要求12所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料包含多种单体,且其中每种电荷迁移复合物都位于单体上。
14. 根据权利要求1或12所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料在室温下的电子电导率小于 $1 \times 10^{-8} \text{S/cm}$ 。
15. 根据权利要求6所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料具有在低于所述固体离子导电聚合物材料的熔融温度的温度下存在的玻璃态。
16. 根据权利要求12所述的电池,其中所述电荷迁移复合物由聚合物和电子受体的反应形成。
17. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料的熔融温度大于 250°C 。
18. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料在室温下的离子电导率大于 $1.0 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 。
19. 根据权利要求10所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料包含单一的阳离子扩散离子,其中所述阳离子扩散离子在室温下的扩散率大于 $1.0 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 。
20. 根据权利要求10所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料包含单一的阴离子扩散离子,其中所述阴离子扩散离子在室温下的扩散率大于 $1.0 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 。

21. 根据权利要求10所述的电池,其中至少一种阳离子扩散离子包含碱金属、碱土金属、过渡金属、或后过渡金属。

22. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料包含多种单体,且其中每种单体具有至少一种阴离子扩散离子。

23. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料包含多种单体,且其中每种单体具有至少一种阳离子扩散离子。

24. 根据权利要求1所述的电池,其中每升固体离子导电聚合物材料具有至少1摩尔的阳离子扩散离子。

25. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料由聚合物、电子受体、和离子化合物的反应形成。

26. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料由至少一种离子化合物形成,其中所述离子化合物每种包含至少一种阳离子扩散离子和阴离子扩散离子。

27. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料是热塑性的。

28. 根据权利要求1所述的电池,其中至少一种阳离子扩散离子和阴离子扩散离子的每一种都具有扩散性,其中阴离子的扩散性大于阳离子的扩散性。

29. 根据权利要求1所述的电池,其中扩散阳离子是单价的。

30. 根据权利要求1所述的电池,其中至少一种扩散阴离子和扩散阳离子两者都是单价的。

31. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料的阳离子迁移数等于或小于0.5,且大于0。

32. 根据权利要求1所述的电池,其中至少阳离子扩散离子中的一种的扩散率大于 $1.0 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 。

33. 根据权利要求1所述的电池,其中至少一种阴离子扩散离子中的一种的扩散率大于 $1.0 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 。

34. 根据权利要求1所述的电池,其中至少一种阴离子扩散离子和至少一种阳离子扩散离子两者中的一种的扩散率大于 $1.0 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 。

35. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料包含多种单体,其中每种单体包含位于所述单体的骨架中的芳香或杂环结构。

36. 根据权利要求35所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料进一步包括并入到所述环结构中或位于毗邻所述环结构的骨架上的杂原子。

37. 根据权利要求36所述的电池,其中所述杂原子选自硫、氧或氮。

38. 根据权利要求37所述的电池,其中所述杂原子位于毗邻所述环结构的单体的骨架上。

39. 根据权利要求38所述的电池,其中所述杂原子是硫。

40. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料是 π -共轭的。

41. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料包含多种单体,其中每种单体的分子量大于100克/摩尔。

42. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料是亲水的。

43. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料的离子电导率是各

向同性的。

44. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料在室温下的离子电导率大于 $1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

45. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料在 80°C 下的离子电导率大于 $1 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。

46. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料在 -40°C 下的离子电导率大于 $1 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 。

47. 根据权利要求1所述的电池,其中所述氢氧根离子在室温下的扩散率大于 $1.0 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ 。

48. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料是不易燃的。

49. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料的杨氏模量等于或大于 3.0MPa 。

50. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料在离子化合物的存在下用电子受体掺杂后变得离子导电,所述离子化合物或者含有阳离子扩散离子和阴离子扩散离子两者,或者可以通过与电子受体的反应被转化成阳离子扩散离子和阴离子扩散离子两者。

51. 根据权利要求1所述的电池,其中所述固体离子导电聚合物材料由基础聚合物、电子受体和离子化合物的反应产物形成。

52. 根据权利要求51所述的电池,其中所述基础聚合物是共轭聚合物。

53. 根据权利要求51所述的电池,其中所述基础聚合物是PPS或液晶聚合物。

54. 根据权利要求1所述的电池,其中将所述铝与所述固体离子导电聚合物材料混合,且其中阳极是热塑性的。

55. 根据权利要求1所述的电池,其中所述去极化剂包含二氧化锰,所述二氧化锰选自 $\beta\text{-MnO}_2$ (软锰矿)、斜方锰矿、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 、 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 、 $\lambda\text{-MnO}_2$ 、EMD、CMD、及其组合。

具有铝阳极和固体聚合物电解质的电池

技术领域

[0001] 本发明一般性地涉及包括铝作为电化学活性阳极材料的电化学电池,更具体地涉及铝电池、其组件碱性阴极和包括固体离子导电聚合物材料(solid ionically conducting polymer material)的电解质。

背景技术

[0002] 由于铝具有高的理论电压和比能,其是特别有吸引力的阳极材料。然而,铝是反应性很强的金属,在含水体系中参与腐蚀副反应(1),这对二次体系(secondary system)来说是不切实际的:



[0004] 已经研究了铝用作铝离子电池中的离子。但是,没有实际的铝嵌入阴极。铝离子在电解质中具有低离子电导率。

[0005] 如Nature 520,324-328中所公开的,离子液体电解质可以实现可再充电的行为,然而,其昂贵且由于 AlCl_4^- 离子参与式(2)所述的氧化还原过程,其产生低的系统比容。



[0007] 例如,式(2)导致阳极的比容为114mAh/g ($\text{Al} + 4\text{AlCl}_4^-$),而插层石墨阴极在 $n=32$ 时得到70mAh/g。

[0008] 本发明的方面和实施方案克服了上述限制铝在高容量电池中使用的问题并提供了其他优点。

发明内容

[0009] 根据本发明的一个方面,提供了具有铝阳极组件的电化学电池,其还包含固体离子导电聚合物材料。

[0010] 一方面,电池包含:包含铝的负极;包含去极化剂的正极,所述去极化剂能够在还原时电化学反应以产生氢氧根离子;以及包含插入(interposed)所述负极和正极之间的固体离子导电聚合物材料的电解质,以在电极之间离子传导氢氧根离子。

[0011] 所述电池的其他方面可包括以下一个或多个:

[0012] 电池,其中阴极进一步包含所述固体离子导电聚合物材料。

[0013] 电池,其中所述去极化剂是金属氧化物。

[0014] 电池,其中所述去极化剂包含二氧化锰。

[0015] 电池,其中阳极进一步包含导电材料。

[0016] 电池,其中阴极进一步包含导电材料。

[0017] 电池,其中阳极进一步包含所述固体离子导电聚合物材料,且其中所述铝被分散在所述固体离子导电聚合物材料中。

[0018] 电池,其中所述去极化剂包含二氧化锰和所述固体离子导电聚合物材料。

[0019] 电池,其中所述固体离子导电聚合物材料包含:

- [0020] 结晶度大于30%；玻璃态；至少一种阳离子扩散离子和阴离子扩散离子两者，其中所述至少一种扩散离子在所述玻璃态下是可移动的。
- [0021] 电池，其中所述至少一种阴离子扩散离子包含氢氧根。
- [0022] 电池，其中所述固体离子导电聚合物材料包含多种电荷迁移复合物。
- [0023] 电池，其中所述固体离子导电聚合物材料包含多种单体，其中每种电荷迁移复合物都位于单体上。
- [0024] 电池，其中所述固体离子导电聚合物材料在室温下的电子电导率小于 $1 \times 10^{-8} \text{S/cm}$ 。
- [0025] 电池，其中所述固体离子导电聚合物材料具有在低于所述固体离子导电聚合物材料的熔融温度的温度下存在的玻璃态。
- [0026] 电池，其中所述电荷迁移复合物由聚合物与电子受体的反应形成。
- [0027] 电池，其中所述固体离子导电聚合物材料的熔融温度大于 250°C 。
- [0028] 电池，其中所述固体离子导电聚合物材料在室温下的离子电导率大于 $1.0 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 。
- [0029] 电池，其中所述固体离子导电聚合物材料包含单一的阳离子扩散离子，其中所述阳离子扩散离子在室温下的扩散率大于 $1.0 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 。
- [0030] 电池，其中所述固体离子导电聚合物材料包含单一的阴离子扩散离子，其中所述阴离子扩散离子在室温下的扩散率大于 $1.0 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 。
- [0031] 电池，其中至少一种阳离子扩散离子包含碱金属、碱土金属、过渡金属、或后过渡金属。
- [0032] 电池，其中所述固体离子导电聚合物材料包含多种单体，其中每种单体上具有至少一种阴离子扩散离子。
- [0033] 电池，其中所述固体离子导电聚合物材料包含多种单体，其中每种单体具有至少一种阳离子扩散离子。
- [0034] 电池，其中每升所述固体离子导电聚合物材料都具有至少1摩尔的阳离子扩散离子。
- [0035] 电池，其中所述固体离子导电聚合物材料由聚合物、电子受体和离子化合物的反应形成。
- [0036] 电池，其中所述固体离子导电聚合物材料由至少一种离子化合物形成，其中所述离子化合物每种包含至少一种阳离子扩散离子和阴离子扩散离子。
- [0037] 电池，其中所述固体离子导电聚合物材料是热塑性的。
- [0038] 电池，其中每种所述至少一种阳离子扩散离子和阴离子扩散离子都具有扩散性，其中阴离子扩散率大于阳离子扩散率。
- [0039] 电池，其中所述扩散阳离子是单价的。
- [0040] 电池，其中所述至少一种扩散阴离子和扩散阳离子两者都是单价的。
- [0041] 电池，其中所述固体离子导电聚合物材料的阳离子迁移数等于或小于0.5，且大于0。
- [0042] 电池，其中至少阳离子扩散离子中的一种的扩散率大于 $1.0 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 。
- [0043] 电池，其中所述至少一种阴离子扩散离子中的一种的扩散率大于 $1.0 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 。

- [0044] 电池,其中所述至少一种阴离子扩散离子和至少一种阳离子扩散离子两者中的一种的扩散率大于 $1.0 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 。
- [0045] 电池,其中所述固体离子导电聚合物材料包含多种单体,其中每种单体包含位于该单体的骨架内的芳香或杂环结构。
- [0046] 电池,其中所述固体离子导电聚合物材料进一步包括并入到所述环结构内的或位于毗邻所述环结构的骨架上的杂原子。
- [0047] 电池,其中所述杂原子选自硫、氧或氮。
- [0048] 电池,其中所述杂原子位于毗邻所述环结构的单体的骨架上。
- [0049] 电池,其中所述杂原子是硫。
- [0050] 电池,其中所述固体离子导电聚合物材料是 π -共轭的。
- [0051] 电池,其中所述固体离子导电聚合物材料包含多种单体,其中每种单体的分子量大于100克/摩尔。
- [0052] 电池,其中所述固体离子导电聚合物材料是亲水的。
- [0053] 电池,其中所述固体离子导电聚合物材料的离子电导率是各向同性的。
- [0054] 电池,其中所述固体离子导电聚合物材料在室温下的离子电导率大于 $1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。
- [0055] 电池,其中所述固体离子导电聚合物材料在 80°C 下的离子电导率大于 $1 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。
- [0056] 电池,其中所述固体离子导电聚合物材料在 -40°C 下的离子电导率大于 $1 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 。
- [0057] 电池,其中所述氢氧根离子在室温下的扩散率大于 $1.0 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ 。
- [0058] 电池,其中所述固体离子导电聚合物材料是不易燃的。
- [0059] 电池,其中所述固体离子导电聚合物材料的杨氏模量等于或大于3.0MPa。
- [0060] 电池,其中所述固体离子导电聚合物材料在离子化合物的存在下用电子受体掺杂后变得离子导电,所述离子化合物或者含有阳离子扩散离子和阴离子扩散离子两者,或者可通过与所述电子受体反应而被转化成阳离子扩散离子和阴离子扩散离子两者。
- [0061] 电池,其中所述固体离子导电聚合物材料由基础聚合物、电子受体和离子化合物的反应产物形成。
- [0062] 电池,其中所述基础聚合物是共轭聚合物。
- [0063] 电池,其中所述基础聚合物是PPS或液晶聚合物。
- [0064] 电池,其中所述铝与所述固体离子导电聚合物材料混合,且其中阳极是热塑性的。
- [0065] 电池,其中所述去极化剂包含二氧化锰,且该二氧化锰选自 $\beta\text{-MnO}_2$ (软锰矿)、斜方锰矿、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 、 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 、 $\lambda\text{-MnO}_2$ 、EMD、CMD、及其组合。
- [0066] 所述基础聚合物是PPS、PEEK、LCP、PPy、或其组合;
- [0067] 所述掺杂剂选自DDQ、TCNE、氯醌、 SO_3 、臭氧、过渡金属氧化物、 MnO_2 、氧气和空气;
- [0068] 所述离子化合物是盐、氢氧化物、氧化物或其他含有氢氧根离子的材料或可转化成氢氧化物的材料;
- [0069] 所述离子化合物包含LiOH、NaOH、或KOH;
- [0070] 本领域技术人员通过参考以下说明书、权利要求和附图将进一步理解和领会这些

和其他特征、优点和目的。

附图说明

[0071] 在附图中：

[0072] 图1是比较本发明的一个方面与其他电化学体系的能量密度的能量密度曲线；

[0073] 图2是在分散在固体离子导电聚合物材料中的铝箔和铝电极在基于NaOH的电解质中在1mV/s扫描速率下所记录的动电位曲线；

[0074] 图3示出了分散的Al阳极相对于Al箔阳极的放电曲线，两者都使用MnO₂阴极作为对电极；

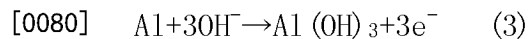
[0075] 图4是具有分散的铝阳极和MnO₂阴极的电池在50个重复放电充电循环中在0.5mA放电电流下的充电/放电曲线。

[0076] 优选实施方案的详细说明

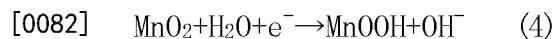
[0077] 本申请要求于2015年6月8日提交的美国临时专利申请No.62/172,467的权益，该申请通过引用并入本文；还通过引用并入了2015年5月8日提交的美国临时专利申请No.62/158,841；2014年12月3日提交的美国专利申请14/559,430；2013年12月3日提交的美国临时专利申请No.61/911,049；2013年4月11日提交的美国专利申请No.13/861,170；以及2012年4月11日提交的美国临时专利申请No.61/622,705。

[0078] 一方面，将电化学活性铝颗粒引入到固体离子导电聚合物材料中，这使得能够增大所述活性材料的比容量至接近其各自理论放电的水平。将2e⁻-MnO₂阴极与铝阳极耦合进一步增大了能量密度，理想的是在可充电电池中实现了高体积性能。参见图1，将该方面的能量密度与其他电化学体系的能量密度进行了比较。这种二次电池的好处在于阴极和阳极材料都来源丰富、廉价且对环境无害。

[0079] 阳极电化学反应在式(3)中给出：



[0081] 在MnO₂被用作阴极去极化剂的方面中，阴极的电化学反应在式(4)中给出：



[0083] 因此，当二氧化锰被还原成羟基氧化物时产生氢氧根离子。在另一方面，所述阴极可包含能够在还原时电化学反应以产生氢氧根离子的其他去极化剂(如金属氧化物)。

[0084] 理论上，当两个阳极都是相对于MnO₂阴极时，铝在与比锌负约0.9V的电压下放电，导致产生超过两倍的比能(Wh/Kg)和接近两倍的能量密度(Wh/L)。然而，在碱性水溶液中，铝不稳定，与锌相比收到更严苛的腐蚀。具有分散在本文所述的固体离子导电聚合物材料中的铝粉的电极在比铝箔阳极更负的电压下才显示腐蚀。参见图2，其示出了分散在固体离子导电聚合物材料中的铝箔和铝电极在基于NaOH的电解质中于1mV/s的扫描速率记录的动电位曲线。

[0085] 在固体离子导电聚合物材料中分散细铝粉增加了铝表面积，因此降低了有效电流密度以减轻表面钝化。具有分散的铝阳极和MnO₂阴极的电池表现出与铝箔相当的放电容量。参见图3，其示出了分散的Al阳极相对于Al箔阳极的放电曲线，两者都以MnO₂阴极作为对电极。在具有分散的铝的电池中，放电电压比铝箔高约1V，考虑到其他组件相同，这意味着能量密度增加了一倍。

[0086] 这些电池显示了典型的充电/放电行为。参见图4,其示出了具有分散的铝阳极和 MnO_2 阴极的电池在0.5mA放电电流下的充电/放电曲线。该电池显示了50个重复的充电/放电循环,证明了该方面的可再充电性。

[0087] 提供以下对术语的解释以更好地详细描述将在本节中阐述的方面、实施方案和目的。除非另外解释或定义,否则本文使用的所有技术和科学术语都具有与本公开所属领域的普通技术人员通常理解的相同的含义。为了便于查看本公开的各种实施方案,提供了对特定术语的以下解释:

[0088] 去极化剂是电化学活性物质的同义词,即,在电化学反应和电化学活性材料的电荷转移步骤中改变其氧化态,或参与化学键的形成或断裂的物质。当电极具有多于一种电活性物质时,它们可以被称为共去极化剂。

[0089] 热塑性是塑性材料或聚合物的特征,在特定温度以上,通常在熔融温度附近或在熔融温度处变得易弯曲或可成型,并在冷却时固化。

[0090] 固体电解质包括无溶剂聚合物和陶瓷化合物(晶体和玻璃)。

[0091] “固体”的特征是能够无限长时间保持其形状,并与液相材料区别开来。固体的原子结构可以是结晶的或无定形的。固体可以与复合物结构混合或成为复合物结构的组分。

[0092] 为了本申请及其权利要求的目的,固体离子导电聚合物材料要求该材料是通过所述固体离子导电的,而不通过任何溶剂、凝胶或液相,除非另有说明。为了本申请及其权利要求的目的,将依赖于液体而离子导电的凝胶(或湿)聚合物及其他材料定义为不是固体电解质(固体离子导电聚合物材料),因为它们的离子电导率依赖于液相。

[0093] 聚合物通常是有机并由碳基大分子组成,其中每一种都具有一种或多种类型的重复单元或单体。聚合物质轻,柔软,通常不导电,并在相对较低的温度下熔融。聚合物可以通过注塑、吹塑等成型工艺,挤出,压制,冲压,三维打印,机械加工等塑性工艺制成产品。聚合物通常在低于玻璃化转变温度 T_g 的温度下具有玻璃态。该玻璃化温度与链柔性相关,当体系中有足够的振动(热)能量时,会产生足够的自由体积,以使聚合物大分子的链段可以作为一个单元一起移动。然而,在聚合物的玻璃态下,聚合物没有分段运动。

[0094] 聚合物不同于陶瓷,陶瓷的定义为无机非金属材料;通常是由与氧、氮或碳共价键合的金属组成,其脆、强且不导电。

[0095] 在一些聚合物中发生的玻璃化转变是在冷却聚合物材料时过冷液态和玻璃态之间的中点温度。玻璃化转变的热力学测量是通过测量聚合物的物理性质来完成的,如体积、焓或熵和其他衍生性质作为温度的函数。在这样的曲线上观察到玻璃化转变温度,其作为所选择特性(体积或焓)的中断(break)或在转变温度下的斜率变化(热容或热膨胀系数)。在从 T_g 以上将聚合物冷却至低于 T_g 时,聚合物分子的迁移速度减慢直至聚合物达到其玻璃态。

[0096] 由于聚合物可包含无定形相和结晶相两者,所以聚合物结晶度是该结晶相相对于聚合物量的量,并以百分比表示。结晶度百分比可以通过聚合物的x-射线衍射分析无定形相和结晶相的相对面积来计算。

[0097] 聚合物膜通常被描述为聚合物的薄部分,但应理解为等于或小于300微米厚。

[0098] 重要的是,应注意离子电导率(ionic conductivity)与电导率(electrical conductivity)不同。离子电导率取决于离子扩散率,其性质与能斯特-爱因斯坦(Nernst-

Einstein) 方程有关。离子电导率和离子扩散率都是离子迁移率(ionic mobility)的量度。如果在材料中的扩散率为正值(大于零),则离子在材料中是可移动的,或者它有助于正导电性。除非另有说明,否则所有这些离子迁移率测量均在室温(约21℃)下进行。由于离子迁移率受温度影响,在低温下可能会难于检测。设备检测极限可能是测定小迁移率量的一个因素。迁移率可以理解为至少为 $1 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$, 优选至少 $1 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ 的离子扩散率,两者都表明离子在材料中是可移动的。

[0099] 固体聚合物离子导电材料是包含聚合物并且传导离子的固体,后面将进一步描述。

[0100] 一个方面包括由至少三种不同组分合成固体离子导电聚合物材料的方法:聚合物、掺杂剂和离子化合物。所述组分和合成方法针对材料的特定应用而选择。对聚合物、掺杂剂和离子化合物的选择也可以基于所述材料的所需性能。例如,所需组分和合成方法可以通过优化所需的物理特性(如离子电导率)来确定。

[0101] 合成:

[0102] 合成方法也可以根据特定组分和最终材料的所需形式(如膜、颗粒等)而变化。然而,该方法包括以下基本步骤:首先混合至少两种组分,在任意的第二混合步骤中加入第三组分,并在加热步骤中加热所述组分/反应物以合成所述固体离子导电聚合物材料。在本发明的一个方面中,所得混合物可以任选地被形成为所需尺寸的膜。如果在第一步制备的混合物中不存在掺杂剂,则可以随后在施加热和任意的压力(正压或真空)时将其加入到混合物中。所有的三种组分都可以存在并混合、加热,以在单一步骤中完成所述固体离子导电聚合物材料的合成。但是,这个加热步骤可以在与任何混合分开的步骤中完成,或者可以在进行混合时完成。无论所述混合物为何种形式(如膜、颗粒等),都可以实施所述加热步骤。在所述合成方法的一个方面,混合所有三种组分,然后挤出成膜。将该膜加热以完成所述合成。

[0103] 当合成所述固体离子导电聚合物材料时,由于反应物颜色相对较浅而所述固体离子导电聚合物材料颜色相对深或为黑色,因此可以目视观察到颜色变化。据信,随着电荷迁移复合物的形成而发生这种颜色变化,其可以根据合成方法逐渐或快速发生。

[0104] 所述合成方法的一个方面是将基础聚合物、离子化合物和掺杂剂混合在一起,并在第二步中加热该混合物。由于掺杂剂可以处于气相,该加热步骤可以在掺杂剂存在下进行。所述混合步骤可以在挤出机、搅拌机(blender)、研磨机或其他塑料加工典型设备中进行。所述加热步骤可以持续数小时(例如二十四(24)小时),并且颜色的变化是完成或部分完成所述合成的可靠指示。

[0105] 在所述合成方法的一个方面中,可以首先混合基础聚合物和离子化合物。然后将掺杂剂与聚合物-离子化合物混合物混合并加热。可以在第二混合步骤期间或在所述混合步骤之后加热混合物。

[0106] 在所述合成方法的另一方面,首先将基础聚合物和掺杂剂混合,然后加热。该加热步骤可以在混合之后或者在混合期间施加,并产生颜色变化,表明电荷迁移复合物的形成以及掺杂剂和基础聚合物之间的反应。然后将离子化合物混合到反应的聚合物掺杂剂材料中以完成所述固体离子导电聚合物材料的形成。

[0107] 添加掺杂剂的典型方法是本领域技术人员已知的,并可以包括含有基础聚合物和

离子化合物的膜的蒸气掺杂,以及本领域技术人员已知的其他掺杂方法。在掺杂时,所述固体聚合物材料变成离子导电的,据信,该掺杂起到激活固体聚合物材料的离子组分的作用,因此它们是扩散离子。

[0108] 在最初的混合步骤、第二混合步骤或加热后的混合步骤期间,可以将其他非反应性组分添加到上述混合物中。这样的其他组分包括但不限于去极化剂或电化学活性材料如阳极或阴极活性材料,导电材料如碳,流变剂如粘合剂或挤出助剂(如乙烯丙烯二烯单体“EPDM”),催化剂和其他可用于实现所述混合物所需物理性质的组分。

[0109] 可作为反应物用于所述固体离子导电聚合物材料的合成中的聚合物是可被电子受体氧化的电子给体或聚合物。结晶度指数大于30%和大于50%的半晶聚合物是适用的反应物聚合物。完全结晶的聚合物材料如液晶聚合物(“LCP”)也可被用作反应物聚合物。LCP是完全结晶的,因此它们的结晶度指数在此被定义为100%。未掺杂的共轭聚合物和聚合物如聚苯硫醚(“PPS”)也是适用的聚合物反应物。



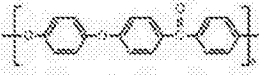
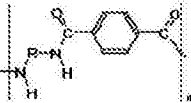
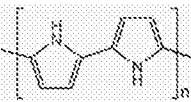
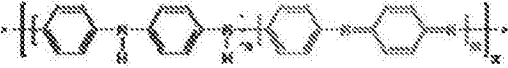
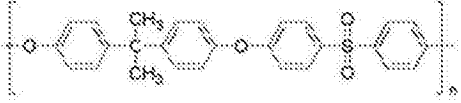
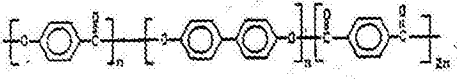

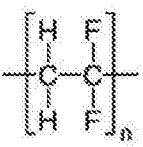


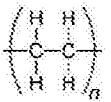
[0110] 聚合物通常是不导电的。例如,原生(virgin)PPS的电导率为 10^{-20}S cm^{-1} 。非导电聚合物是适用的反应物聚合物。

[0111] 在一个方面,可用作反应物的聚合物可以在每个重复单体基团的骨架中都具有芳香或杂环组分,且杂原子或者并入在杂环中或者沿着骨架位于毗邻芳环的位置处。所述杂原子可以直接位于骨架上或与直接位于骨架上的碳原子键合。在杂原子位于骨架上或与位于骨架上的碳原子键合的两种情况下,所述骨架原子都位于毗邻芳环的骨架上。用于本发明这一方面的聚合物的非限制性实例可以选自PPS、聚对苯醚(“PPO”)、LCP、聚醚醚酮(“PEEK”)、聚邻苯二甲酰胺(“PPA”)、聚吡咯、聚苯胺和聚砜。也可以使用包括所列出的聚合物的单体的共聚物和这些聚合物的混合物。例如,对羟基苯甲酸的共聚物可以是适用的液晶聚合物基础聚合物。

[0112] 表1详细描述了可用于合成所述固体离子导电聚合物材料的反应物聚合物的非限制性实例以及单体结构和一些物理性能信息,其应该被认为是非限制性的,因为聚合物可以采取多种形式,其可影响其物理性质。

[0113] 表1

[0114]

聚合物	单体结构	熔融峰值温度 (C)	MW
PPS 聚苯硫醚		285	109
PPO 聚对苯醚		262	92
PEEK 聚醚醚酮		335	288
PPA 聚邻苯二甲酰胺		312	
聚吡咯			
聚苯胺[C ₆ H ₄ NH] _n		385	442
聚砜			240
Xydar (LCP)			
Vectran 聚对苯二甲酰对苯二胺 [-CO-C ₆ H ₄ -CO-NH-C ₆ H ₄ -NH-] _n			
聚偏氟乙烯(PVDF)		177 °C	
聚丙烯腈 (PAN)		300 °C	
聚四氟乙烯 (PTFE)		327	
聚乙烯 (PE)		115-135	

[0115] 可作为反应物用于合成所述固体离子导电聚合物材料的掺杂剂是电子受体或氧

化剂。据信,所述掺杂剂用于释放离子以用于离子传输和迁移,并且据信,以产生类似于电荷迁移复合物的位点或聚合物内的位点以允许离子导电。可用的掺杂剂的非限制性实例是醌,如2,3-二氰基-5,6-二氯二氰基醌($C_6Cl_2(CN)_2O_2$),也称为“DDQ”,和四氯-1,4-苯醌($C_6Cl_4O_2$),也称为氯醌,四腈乙烯(C_6N_4),也称为TCNE,三氧化硫(“ SO_3 ”),臭氧(三氧或 O_3),氧气(O_2 ,包括空气),过渡金属氧化物,包括二氧化锰(“ MnO_2 ”),或任何适用的电子受体等,及其组合。在合成加热步骤的温度下温度稳定的掺杂剂是可用的,既是温度稳定又是强氧化剂醌的醌和其他掺杂剂是非常有用的。表2提供了掺杂剂的非限制性列表,以及它们的化学式。

[0116] 表2

掺杂剂	分子式	结构
2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌 (DDQ)	$C_6Cl_2(CN)_2O_2$	
四氯-1,4-苯醌(氯醌)	$C_6Cl_4O_2$	
四腈乙烯 (TCNE)	C_6N_4	
三氧化硫	SO_3	
臭氧	O_3	
氧气	O_2	
过渡金属氧化物	M_xO_y (M=过渡金属, x 和 y 等于或大于 1)	

[0117]

[0118] 在合成所述固体离子导电聚合物材料中可用作反应物的离子化合物是在合成所述固体离子导电聚合物材料期间释放所需离子的化合物。所述离子化合物与掺杂剂不同之处在于需要离子化合物和掺杂剂两者。非限制性实例包括 Li_2O 、 $LiOH$ 、 $NaOH$ 、 KOH 、 $LiNO_3$ 、 Na_2O 、 MgO 、 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $LiTFSI$ (双三氟甲磺酰亚胺锂)、 $LiFSI$ (双(氟磺酰基)酰亚胺锂)、双(草酸根合)硼酸锂($LiB(C_2O_4)_2$ “ $LiBOB$ ”)以及其他锂盐及其组合。这些化合物的水合形式(如单水合物)可用于简化化合物的处理。无机氧化物、氯化物和氢氧化物是适用的离子化合物,因为它们合成期间解离以产生至少一种阴离子和阳离子扩散离子。任何解离以产生至少一种阴离子和阳离子扩散离子的这种离子化合物同样都是适用的。也可以使用多种离子化合物,其产生多种阴离子和阳离子扩散离子,这可以是优选的。包含在所述合成中的特定离子化合物取决于所述材料所需的用途。例如,在需要具有氢氧根阴离子的应用中,氢氧化锂或可转化为氢氧根离子的氧化物将是适用的。任何在合成过程中释放扩散阴离子的含氢氧根的化合物一样是适用的。这种氢氧化物离子化合物的非限制性组包括金属氢氧化物。氢氧化物离子化合物可以包括碱金属、碱土金属、过渡金属和后过渡金属,其形式可以产生所需阳离子和阴离子扩散离子,这样的氢氧化物离子化合物适合作为合成反应物离子化合物。

[0119] 材料的纯度可能是重要的,以防止任何不期望的副反应,并使所述合成反应的有效性最大化以产生高导电性的材料。具有通常高纯度的掺杂剂、基础聚合物和离子化合物的基本上纯的反应物是可用的,且纯度大于98%是更加可用的,更高的纯度如LiOH:99.6%,DDQ:>98%,氯醌:>99%也是可用的。铝粉中的杂质可产生不想要的腐蚀反应,因此需要相对纯的铝,如5N纯度的粉末。

[0120] 在铝阳极的一个方面,可以使用某些铝合金代替纯铝粉和利用电解质添加剂如MgO、Na₂SnO₃等。进一步优化可以包括将所需的添加剂引入到阳极结构中(与铝或合金粉末混合)。2000、5000和7000系列合金及其他合金或掺杂元素,如镓、镁、锰、铜、锌、镉、锡、铟、钡及其组合可用于维持铝合金的稳定性。在一方面中,铝与锌、锡、镓、镁或两种或更多种元素的组合合金化。

[0121] 除了合金化之外,可以改变粒度,可以混合氧化锌以降低腐蚀速率,并且可以加入其他功能添加剂,如磷酸盐、氟化钾、氢氧化钙、氮化钛等,以促进镀层和减少结块和枝晶形成。

[0122] 通过与固体离子导电聚合物材料混合而将铝分散在固体离子导电聚合物材料内。可以将额外的导电材料添加到阳极中,并且与铝和固体离子导电聚合物材料分散/混合。可以使用石墨、碳、铝片和铝粉的双峰分布(bimodal distributions)来增加阳极的电导率。

[0123] 在一方面中,所述阴极包含二氧化锰。具体而言,阴极电化学活性阴极材料可以以 β -MnO₂(软锰矿)、斜方锰矿、 γ -MnO₂、 ϵ -MnO₂、 λ -MnO₂和其他MnO₂相或其混合物的形式添加,包括但不限于EMD和CMD。

[0124] 在另一方面中,还原后产生氢氧根离子的其他碱性电池阴极材料是可以使用的。氧化银和二氧化银、其他金属氧化物和金属羟基氧化物(例如NiOOH)也可用于在电化学还原时产生氢氧根离子。

[0125] 所述固体离子导电聚合物电解质可以与电化学活性阴极材料和导电材料混合。石墨、碳和典型的碱性阴极的其他导电材料可用于保持必要的导电性。也可以将水性电解质添加到阴极,并且可以通过插入阳极和阴极之间的固体离子导电聚合物电解质而相对于阳极进行密封。钾和氢氧化钠是适用的水性电解质。

[0126] 所述电解质可以在一个方面中包含固体离子导电聚合物,并且可以被热成型或挤出成插入阳极和阴极之间的膜。所述固体离子导电聚合物电解质起着将氢氧离子离子传导到阴极和将氢氧根离子从阴极传导开的作用。因此,所述固体离子导电聚合物电解质需要在阳极和阴极的电化学活性材料之间提供离子路径。

[0127] 作为电解质,阳极和阴极都可以包含所述固体离子导电聚合物电解质,由于所述固体离子导电聚合物电解质是热塑性的,每个电池组件都可以被热成型。电池组件可以通过加热彼此粘合,或者可以共挤出。

[0128] 为了进一步描述所述固体离子导电聚合物材料的实用性和上述合成固体离子导电聚合物材料的方法的通用性,描述了几类适用于多种电化学应用且根据其应用而不同的固体离子导电聚合物材料:

[0129] 实施例1

[0130] 所述固体离子导电聚合物材料在两个方面进行了合成,以描述如何在电池设计的不同方面使用该材料:

[0131] 实施例1A

[0132] 将PPS聚合物分别以金属氢氧化物的约10-40% (以重量计) 的比例与离子化合物LiOH一水合物混合, 并使用喷射研磨混合。将该未掺杂的混合物在320-380°C下加热并挤出成10-15微米厚的膜。然后将挤出的膜在150°C下退火约2小时以增加混合的PPS聚合物的结晶度。在真空下于管式炉中, 在190-200°C的温度下, 通过蒸汽掺杂将氯醌掺杂剂加入到所得混合物中1-16小时, 以合成固体离子导电聚合物材料 (PPS/LiOH/氯醌)。在掺杂期间合成的材料经历颜色变化, 表明有化学反应发生, 并表明形成了固体离子导电聚合物材料。

[0133] 实施例1B

[0134] 一方面, 通过首先以每4.2摩尔PPS单体1摩尔DDQ的比率混合DDQ掺杂剂和基础聚合物PPS, 并在250°C和325°C之间加热以形成微粒形式, 从而合成颗粒形式的固体离子导电聚合物材料 (PPS/LiOH/DDQ)。将离子LiOH混合到所述特定形式以产生所述固体离子导电聚合物材料。

[0135] 使用阻塞电极 (blocking electrode) 之间的恒电势法测量实施例1A和1B中的材料的电子电导率, 其测定为约 $6.5 \times 10^{-9} \text{S/cm}$ (小于或电导率小于 $1 \times 10^{-8} \text{S/cm}$)。

[0136] 使用基本NMR技术对PPS/LiOH/DDQ材料的压缩模塑颗粒形式进行了离子扩散率测量。具体而言, 通过脉冲梯度自旋回波 (“PGSE”) 锂NMR方法来评估锂和氢氧根离子的扩散率。使用Varian-S Direct Drive 300 (7.1T) 光谱仪进行PGSE-NMR测量。所述固体聚合物离子导电材料在室温下的 Li^+ 扩散率为 $5.7 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$, 室温下 OH^- 离子的扩散率为 $4.1 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ 。这些扩散率值可被用来计算阴离子和阳离子的迁移数。虽然相关, 但阴离子迁移数更相关, 因为在碱性电池中氢氧化物的扩散率是重要的。

[0137] 实施例2

[0138] 通过将实施例1B中制备的固体离子导电聚合物材料与导电碳粉、EMD、粘合剂 (PVDF或Kraton, DMA或NMP作为溶剂) 以所需比例混合并浆料浇注到导电的集电器 (如金属, 钛或不锈钢, 其具有石墨底层薄层以减少集电极到阴极的电阻) 上。然后将所述阴极在80-120°C下干燥2-12小时, 压延并切片成纽扣电池或袋式电池 (pouch cell) 的所需尺寸。

[0139] 实施例3

[0140] 将铝粉 (超纯粉末或合金粉末) 与实施例1B的固体离子导电聚合物材料、导电碳、添加剂如氧化锌和/或其他耐腐蚀添加剂混合。使用PVDF或Kraton作为粘合剂, 以DMA或NMP作为溶剂。然后将混合的浆料浇注到具有石墨底层薄层的钛或不锈钢集流器上。然后将电极在80-120°C下干燥2-12小时, 压延并切片成硬币电池或袋状电池的所需尺寸。

[0141] 所述固体离子导电聚合物材料保持了其基础聚合物的热塑性物理性质。例如, 它能够被热成型、挤出或以其他方式成型为各种各样的网状物、环状物、粉末状物、筛状物、卷积物、涂层、膜和其他有用的形式。由于电极材料被固体离子导电聚合物材料包封, 所以电极也是热塑性的, 因为它们可以在保持该包封的同时被模制。固体离子导电聚合物材料的这种性质在电池中特别有用, 因为电极可以被模制成多种形状。

[0142] 使用上述阳极、阴极和聚合物电解质膜已经构建了不同类型的电池, 包括2032型纽扣电池、袋式电池和双极袋式电池。在典型的电池中, 阴极、聚合物电解质和阳极层从底部到顶部堆叠起来, 并密封用于测试。

[0143] 实施例4

[0144] 由实施例2和3中所描述的组件组装了电池。使用了含有添加剂的NaOH溶液作为电解质。使用Nippon Kodoshi Corporation (VLS55L200)的非织造隔膜。如图3所示,放电电压比铝箔阳极高约1V(其他组件相同)。

[0145] 实施例5

[0146] 由实施例1-3中所描述的组件组装了电池。使用了实施例1A的固体离子导电聚合物材料,其被成型为15微米的膜并作为电解质被插入实施例3的阳极和实施例2的阴极之间,构造并测试了铝-MnO₂电池。电池显示出典型的充电-放电行为,如图4所示。

[0147] 尽管根据本发明的某些优选实施方案已经详细描述了本发明,但是本领域技术人员在不脱离本发明的精神的情况下可以对其进行许多修改和变化。因此,本发明意在仅受所附权利要求的范围的限制,而不受限于在此描述所示的实施方案的细节和手段。应当理解,在不脱离所描述的方面的概念的情况下,可以对上述结构进行变化和修改,并且应当理解,这样的概念旨在由所附权利要求覆盖,除非这些权利要求用语言另有表述。

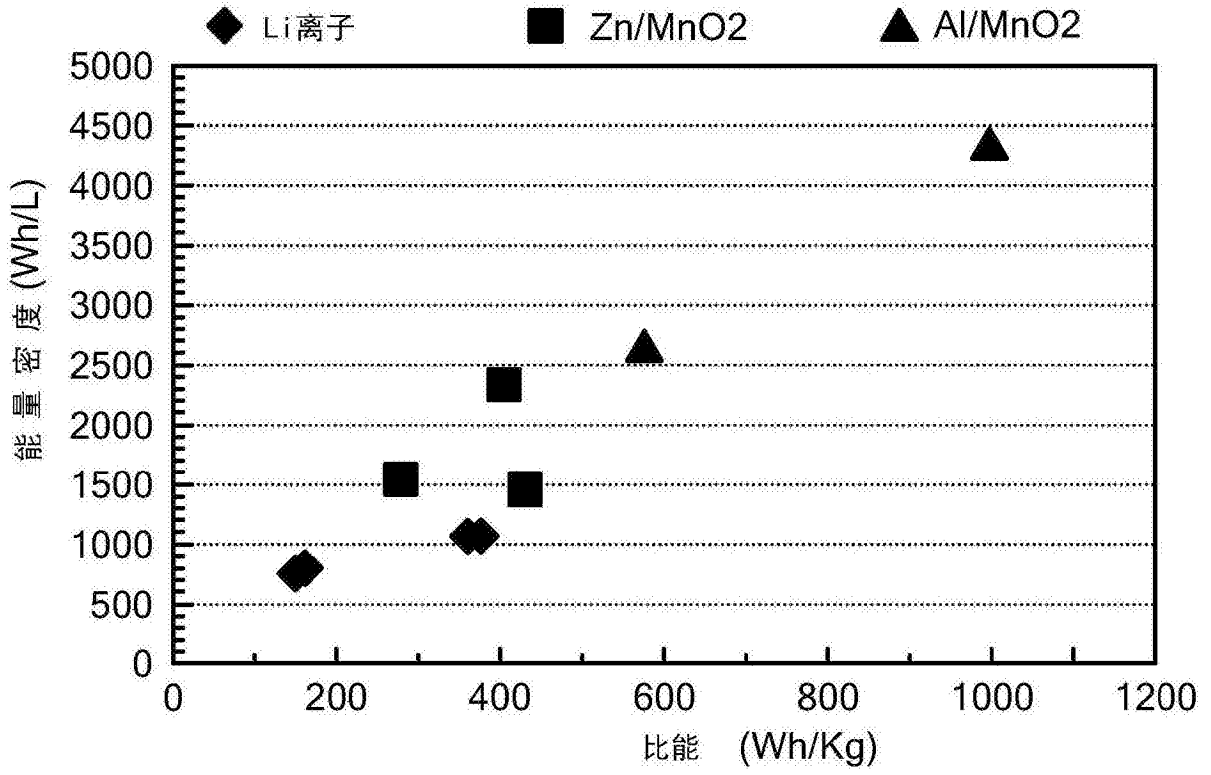


图1

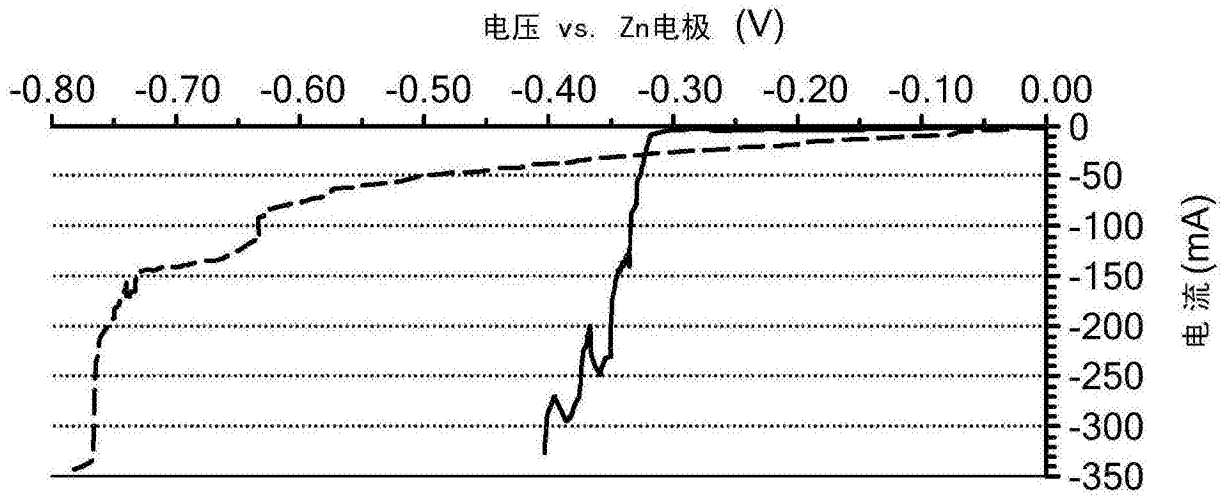


图2

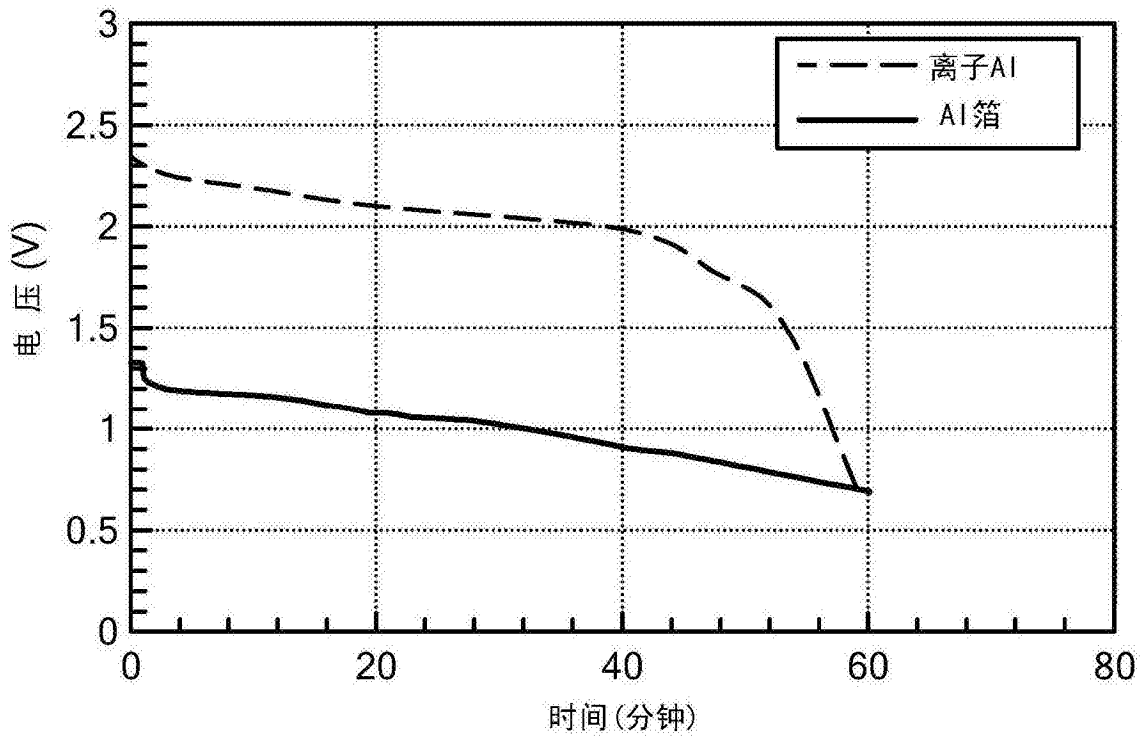


图3

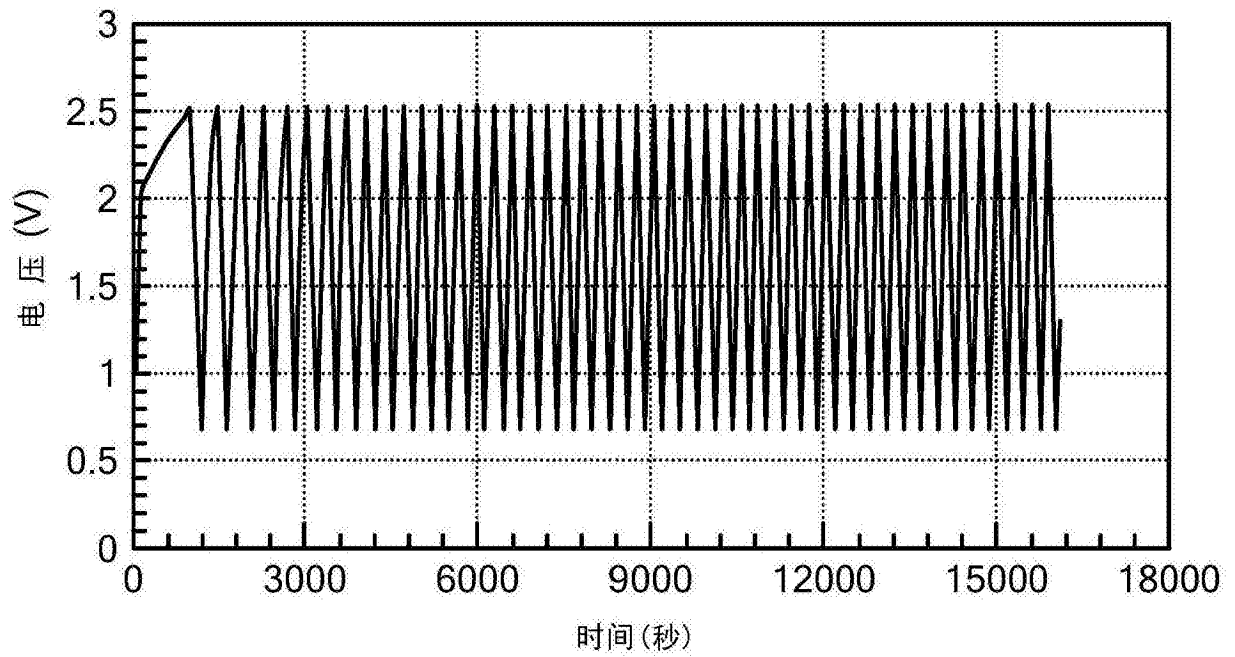


图4